

**Accession Nbr :**

2000-526352 [48]

**Sec. Acc. CPI :**

C2000-156514

**Title :**

Graphite cathode for the electrolysis of aluminum contains, within the porosity of its structure, a fired carbon product

**Derwent Classes :**

M28

**Patent Assignee :**

(CARB-) CARBONE SAVOIE SAS

(CARB-) CARBONE SAVOIE

**Inventor(s) :**

DREYFUS JM; PAULUS R; DREYFUS J

**Nbr of Patents :**

17

**Nbr of Countries :**

91

**Patent Number :**

FR2789093 A1 20000804 DW2000-48 C25C-003/08 13p \*  
AP: 1999FR-0001322 19990202

WO200046427 A1 20000810 DW2000-48 Fre

AP: 2000WO-FR00233 20000201

DSNW: AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ  
DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG  
KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO  
NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ  
VN YU ZA ZW

DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS  
LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

AU200023013 A 20000825 DW2000-59 C25C-003/08

FD: Based on WO200046427

AP: 2000AU-0023013 20000201


NO200103776 A 20011001 DW2001-70 C25C-000/00

AP: 2000WO-FR00233 20000201; 2001NO-0003776 20010801


BR200007916 A 20011127 DW2002-03 C25C-003/08

This Page Blank (uspto)

FD: Based on WO200046427  
AP: 2000BR-0007916 20000201; 2000WO-FR00233 20000201


 EP1159469 A1 20011205 DW2002-03 C25C-003/08 Fre  
FD: Based on WO200046427  
AP: 2000EP-0901692 20000201; 2000WO-FR00233 20000201  
DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC  
MK NL PT RO SE SI


CN1339071 A 20020306 DW2002-36 C25C-003/08  
AP: 2000CN-0803372 20000201


 JP2002538294 W 20021112 DW2002-75 C25C-003/08 16p  
FD: Based on WO200046427  
AP: 2000JP-0597483 20000201; 2000WO-FR00233 20000201

ZA200106313 A 20030226 DW2003-21 C25C-000/00 25p  
AP: 2001ZA-0006313 20010731


MX2001007828 A1 20030601 DW2004-17 C25C-003/08  
FD: Based on WO200046427  
AP: 2000WO-FR00233 20000201; 2001MX-0007828 20010802

 ~~US6723212~~ B1 20040420 DW2004-27 C25B-011/12  
FD: Based on WO200046427  
AP: 2000WO-FR00233 20000201; 2001US-0890607 20011119

 EP1159469 B1 20040421 DW2004-28 C25C-003/08 Fre  
FD: Based on WO200046427  
AP: 2000EP-0901692 20000201; 2000WO-FR00233 20000201  
DSR: AT DE ES GB IT

 DE60010061 E 20040527 DW2004-36 C25C-003/08  
FD: Based on EP1159469; Based on WO200046427  
AP: 2000DE-6010061 20000201; 2000EP-0901692 20000201; 2000WO-FR00233 20000201

ES2215022 T3 20041001 DW2004-66 C25C-003/08  
FD: Based on EP1159469  
AP: 2000EP-0901692 20000201

 AU-777442 B2 20041014 DW2005-01 C25C-003/08  
FD: Previous Publ. AU200023013; Based on WO200046427  
AP: 2000AU-0023013 20000201

 CA2361613 C 20041214 DW2005-01 C25C-003/08 Fre

**This Page Blank (uspto)**

FD: Based on WO200046427  
AP: 2000CA-2361613 20000201; 2000WO-FR00233 20000201

RU2245396 C2 20050127 DW2005-13 C25C-003/08  
FD: Based on WO200046427  
AP: 2000WO-FR00233 20000201; 2001RU-0124345 20000201

**Priority Details :**

1999FR-0001322 19990202

**IPC s :**

C25B-011/12 C25C-000/00 C25C-003/08 C01B-031/04

**Abstract :**

FR2789093 A

NOVELTY - Graphite cathode for aluminum electrolysis of aluminum contains, within the porosity of its structure, a carbon product fired at at least 1600 deg. C, to improve the erosion resistance by protection of the graphite binder.

DETAILED DESCRIPTION - The carbon product is selected from coal pitch or petroleum pitch, or resins such as furfuryl or phenolic resins.

An INDEPENDENT CLAIM is given for production of the graphite cathode, in which a carbon product for protection of the graphite binder is injected at a temperature at which the product has a viscosity of less than 150 cP.

USE - The graphite cathode is used for the electrolysis of aluminum.

ADVANTAGE - Injection of a carbon product to protect the graphite binder improves the resistance to erosion, thus increasing the operating life of the graphite cathode.(Dwg.0/2)

**Manual Codes :**

CPI: M28-C01

**Update Basic :**

2000-48

**Update Equivalents :**

2000-48; 2000-59; 2001-70; 2002-03; 2002-36; 2002-75; 2003-21; 2004-17;  
2004-27; 2004-28; 2004-36; 2004-66; 2005-01; 2005-13

**Update Equivalents (Monthly) :**

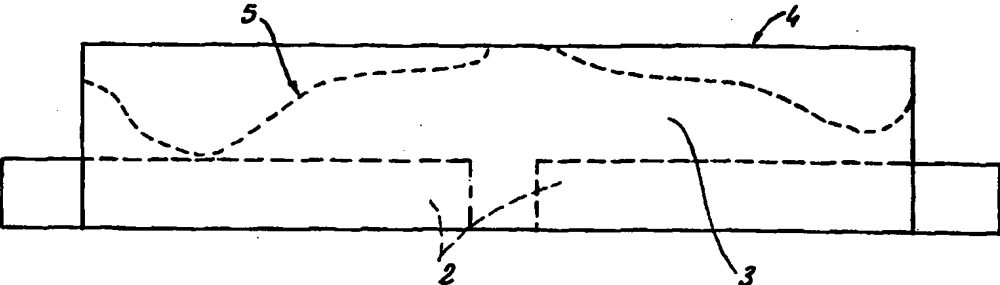
2001-11; 2002-01; 2002-06; 2002-11; 2003-03; 2004-03; 2004-04; 2004-06;  
2004-10; 2005-01; 2005-02

Search statement 3

This Page Blank (uspto)

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C25C 3/08</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/46427</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 10 août 2000 (10.08.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00233 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 1er février 2000 (01.02.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/01322 2 février 1999 (02.02.99) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> CARBONE SAVOIE [FR/FR]; 30, rue Louis Jouvét, F-69200 Venissieux (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> PAULUS, Régis [FR/FR]; 9, allée des Magnolias, F-69390 Vourles (FR). DREYFUS, Jean-Michel [FR/FR]; 46, rue Montgolfier, F-69006 Lyon (FR). <b>(74) Mandataire:</b> CABINET GERMAIN ET MAUREAU; Boîte postale 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> IMPREGNATED GRAPHITE CATHODE FOR ELECTROLYSIS OF ALUMINIUM		
<b>(54) Titre:</b> CATHODE GRAPHITE IMPREGNEE POUR L'ELECTROLYSE DE L'ALUMINIUM		
		
<b>(57) Abstract</b>		
The invention concerns a cathode (3) containing, in the porosity of its structure, a carbon product cured at less than 1600 °C thereby increasing resistance to erosion by protecting the graphite binder.		
<b>(57) Abrégé</b>		
Cette cathode (3) contient, dans la porosité de sa structure, un produit carboné cuit à moins de 1600 °C améliorant la résistance à l'érosion par protection du liant graphité.		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		



## CATHODE GRAPHITE IMPREGNEE POUR L'ELECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

La présente invention a pour objet une cathode graphite imprégnée pour l'électrolyse de l'aluminium.

Dans le procédé électrolytique utilisé dans la plupart des usines de production d'aluminium, une cuve d'électrolyse comprend, dans un caisson métallique gainé de réfractaires, une sole cathodique composée de plusieurs blocs cathodiques juxtaposés. Cet ensemble constitue le creuset qui, rendu étanche par de la pâte de brasque, est le siège de la transformation, sous l'action du courant électrique, du bain électrolytique en aluminium. Cette réaction a lieu à une température supérieure en général à 950°C.

Pour résister aux conditions thermiques et chimiques prévalant lors du fonctionnement de la cuve et satisfaire à la nécessité de conduction du courant d'électrolyse, le bloc cathodique est fabriqué à partir de matériau carboné. Ces matériaux vont du semi-graphitique au graphite. Ils sont mis en forme par extrusion ou par vibrotassage après malaxage des matières premières :

- soit un mélange de brai, d'anthracite calciné et/ou de graphite dans le cas des matériaux semi-graphitiques et graphitiques. Ces matériaux sont ensuite cuits à environ 1 200°C. La cathode graphitique ne contient pas d'anthracite. La cathode fabriquée à partir de ces matériaux est communément appelée cathode carbone,

- soit un mélange de brai, de coke avec ou sans graphite dans le cas des graphites. Dans ce cas les matériaux sont cuits à environ 800°C, puis graphitisés à plus de 2 400°C. Cette cathode est appelée cathode graphite.

Il est connu d'utiliser des cathodes carbone, qui cependant ont des caractéristiques électriques et thermiques moyennes, ne convenant plus aux conditions de fonctionnement des cuves modernes, notamment de forte intensité de courant. La nécessité de réduire la consommation d'énergie, et la possibilité d'augmenter l'intensité du courant, notamment dans des installations existantes, a promu l'utilisation des cathodes graphite.

Le traitement de graphitisation de la cathode graphite, à plus de 2 400°C, permet l'augmentation des conductivités électrique et thermique,

## 2

créant ainsi les conditions suffisantes à un fonctionnement optimisé d'une cuve d'électrolyse. La consommation d'énergie diminue en raison de la baisse de la résistance électrique de la cathode. Une autre façon de profiter de cette baisse de résistance électrique consiste à augmenter l'intensité du courant  
5 injecté dans la cuve, permettant ainsi une augmentation de la production d'aluminium. La valeur élevée de la conductibilité thermique de la cathode permet alors l'évacuation de l'excès de chaleur généré par l'augmentation d'intensité. De plus, les cuves à cathode graphite apparaissent moins instables électriquement, c'est-à-dire comportant moins de fluctuation des  
10 potentiels électriques, que les cuves à cathodes carbone.

Toutefois, il s'est révélé que les cuves équipées de cathodes graphite présentent une durée de vie plus faible que les cuves équipées de cathodes carbone. Les cuves à cathodes graphite deviennent inutilisables par un enrichissement trop élevé en fer de l'aluminium, qui résulte de l'attaque de  
15 la barre cathodique par l'aluminium. Le métal atteint la barre par suite de l'érosion du bloc graphite. Bien qu'une érosion des cathodes carbone soit également constatée, elle est beaucoup plus faible et n'altère pas la durée de vie des cuves qui deviennent inutilisables pour d'autres causes que l'érosion de la cathode.

20 Au contraire, l'usure des cathodes graphite est suffisamment rapide pour devenir la première cause de mortalité des cuves d'électrolyse de l'aluminium à un âge que l'on peut qualifier de précoce par rapport aux durées de vie enregistrées pour les cuves équipées de cathodes carbone. Ainsi on enregistre les vitesses d'usure suivantes pour les différents  
25 matériaux :

Cathode	vitesse d'usure (mm/an)
Carbone, semi-graphitique	10-20
Carbone, graphitique	20-40
graphite	40-80

30 La figure 1 du dessin schématique annexé montre un bloc cathodique 3, avec les barres cathodiques d'amenée de courant 2, dont le profil initial est désigné par la référence 4. Le profil d'érosion 5, représenté en

## 3

pointillés, montre que cette érosion est accentuée aux extrémités du bloc cathodique.

La vitesse d'érosion d'un bloc cathodique graphite est, par conséquent, son point faible, et son attrait économique en terme de gain de  
5 production peut disparaître si la durée de vie ne peut pas être augmentée.

Bien que partant de matières premières différentes, les cathodes carbone et les cathodes graphite sont constituées, dans le produit fini, de grains solides graphite, et diffèrent essentiellement par le traitement thermique imposé au liant. Le brai du produit graphitique est traité pendant la  
10 cuisson du produit à une température voisine de 1 200°C. Le liant de la cathode graphite est porté, durant la graphitisation, à une température supérieure à 2 400°C et est donc transformé en graphite.

La porosité des cathodes, carbone et graphite, résulte de la cokéfaction du liant. Or cette porosité est envahie pendant le fonctionnement  
15 des cuves par les produits d'électrolyse, principalement des fluorures de sodium et d'aluminium. Ces produits sont donc en contact avec le carbone ou le graphite issu du liant.

Le document Chemical Abstract vol. 73 n° 22 enseigne l'imprégnation de cathodes pour boucher la porosité et empêcher la  
20 pénétration de produits réactifs. Cette imprégnation est réalisée par des produits autres que le brai et le goudron qui, selon l'auteur, ne sont pas efficaces car ils ne mouillent pas assez de carbone.

Le document JP 02 283 677 concerne des électrodes pour usinage par électroérosion. Les électrodes sont imprégnées et recuites avant  
25 de subir un traitement thermique de graphitisation à 2600-3000°C.

Le document EP O 562 591 concerne une méthode d'imprégnation à température ambiante de blocs carbone et graphite, à partir de brais traités par des résines pour obtenir des rendements d'imprégnation supérieurs à 40 %, après carbonisation de l'imprégnant. Ce document ne vise ni  
30 l'électrolyse de l'aluminium, ni le problème de l'érosion des cathodes graphite.

Le document JP 54 027 313 concerne une électrode imprégnée de résines, pour la production de chlore.

Le but de l'invention est de fournir une cathode graphite dont la durée de vie soit augmentée. A cet effet, cette cathode contient, dans la porosité de sa structure, un produit carboné cuit à moins de 1 600°C, améliorant la résistance à l'érosion par protection du liant graphité.

5 Le produit carboné est introduit par imprégnation dans une cathode graphite obtenue de façon connue.

Le produit carboné cuit à moins de 1 600°C assure à l'intérieur de la porosité de la cathode, une protection du liant graphité, et améliore la résistance à l'érosion de la cathode. Ce produit se dépose sur le liant graphité  
10 en tapissant la porosité, sans boucher la porosité qui est nécessaire au flux des produits issus du bain d'électrolyse. En s'interposant entre les produits du bain et le liant graphite, le produit d'imprégnation empêche la dégradation de ce dernier par réaction avec les composants du bain migrant dans la porosité de la cathode. De par son traitement thermique à basse température,  
15 en comparaison avec un graphite, le produit d'imprégnation est plus résistant aux attaques des composants du bain.

Le produit carboné protégeant le liant graphité est choisi parmi les brais de houille et les brais de pétrole.

Suivant un mode de mise en oeuvre, le procédé d'obtention d'une  
20 telle cathode consiste à injecter le produit carboné, protégeant le liant graphité, sous forme liquide dans la porosité. A titre d'exemple, si le produit carboné d'imprégnation est un brai de houille, celui-ci est chauffé à une température de l'ordre de 200°C pour obtenir une viscosité satisfaisante.

Un procédé de réalisation de la cathode selon l'invention consiste  
25 tout d'abord, de façon connue en soi, à réaliser une cathode à partir de coke, avec ou sans graphite, et de brai subissant un traitement thermique à plus de 2 400°C, à placer cette cathode dans un autoclave après un éventuel préchauffage à une température correspondant à la température à laquelle le produit d'imprégnation possède la viscosité souhaitée, à faire le vide dans  
30 l'autoclave, à faire pénétrer dans l'autoclave le produit d'imprégnation sous forme liquide, jusqu'à immersion totale de la cathode, et à casser le vide dans l'autoclave par injection d'un gaz sous pression pour permettre, suivant la durée du traitement, le remplissage partiel ou total de la porosité de la

cathode par le produit d'imprégnation, à ramener l'autoclave à la pression atmosphérique, à sortir la cathode de l'autoclave, et enfin, après refroidissement éventuel, à réaliser un traitement thermique à une température inférieure à 1 600°C, mais suffisante pour réaliser le durcissement et/ou la cokéfaction du produit d'imprégnation, assurant la formation d'une couche de carbone non graphité, qui protège le liant graphité de l'érosion.

Le traitement thermique réalisé après imprégnation vise à stabiliser le produit d'imprégnation. Il peut avoir lieu dans des installations spécialisées ou lors du préchauffage de la cuve d'électrolyse et du fonctionnement de celle-ci.

Il peut être noté que l'imprégnation peut être réalisée sur l'ensemble de la cathode, ou seulement sur une partie de celle-ci. Dans la mesure où l'on ne souhaite qu'une imprégnation partielle, il convient d'imperméabiliser la surface du bloc à traiter, ou alors de n'immerger que partiellement le bloc dans le liquide d'imprégnation.

Afin de renforcer l'action du traitement, il est possible de procéder si besoin est, à plusieurs cycles successifs d'imprégnation et de recuisson.

De toute façon, l'invention sera bien comprise à l'aide de la description qui suit, en référence au dessin schématique annexé représentant, à titre d'exemple non limitatif, une cathode en graphite, ainsi qu'une installation d'imprégnation d'une cathode :

Figure 1 est une vue schématique d'une cathode ;

Figure 2 est une vue d'une installation d'imprégnation d'une cathode par un produit carboné.

La figure 1 a été décrite précédemment pour montrer le profil d'érosion d'une cathode graphite après un certain temps d'utilisation.

La figure 2 représente une installation d'imprégnation comprenant un autoclave 6 destiné à recevoir une cathode graphite 3. Cet autoclave 6 peut être mis en communication avec un réservoir 7 de stockage du produit d'imprégnation carboné, par un conduit 8, ainsi qu'avec une source de dépression par un conduit 9 et avec une source de gaz sous pression par un conduit 10.

## 6

Après obtention, de façon traditionnelle, d'un bloc graphite destiné à former une cathode, avec opération de graphitisation à plus de 2 400°C, ce bloc cathode 3 est placé dans l'autoclave 6. Le produit 12 carboné est stocké dans le réservoir 7, et éventuellement chauffé pour se trouver à un état  
5 liquide avec une viscosité assurant une pénétration aisée dans la porosité de la cathode. Le bloc graphite 3 et l'autoclave sont chauffés à la même température.

Le vide est réalisé dans l'autoclave 6 par ouverture du conduit 9.

Tout en conservant l'autoclave sous vide, le produit carboné 12  
10 est admis dans l'autoclave 6 jusqu'à immersion totale du bloc graphite 3. Le conduit 8 étant alors fermé, le vide est cassé par l'injection d'un gaz sous pression par le conduit 10. Sous l'action de la pression hydrostatique ainsi créée, l'imprégnant pénètre dans la porosité du produit. La durée du traitement est calculée pour permettre un envahissement total ou partiel de la  
15 porosité du produit.

Enfin la pression est ramenée à la pression atmosphérique, le bloc graphite 3 est sorti de l'autoclave et refroidi s'il y a lieu. Le bloc graphite peut alors subir une opération de traitement thermique à une température inférieure à 1 600°C, ce traitement thermique étant fonction de la nature du  
20 produit carboné 12.

Un exemple de traitement de cathode graphite est décrit ci-après.

Exemple

Une cathode graphite entière de dimensions 650\*450\*3300 est imprégnée par du brai imprégnant. Le brai imprégnant est un brai de houille  
25 de point Mettler égal à 95°C et le taux d'insolubles dans le toluène est inférieur à 6 %. Le brai est préchauffé à une température de 200°C pour laquelle sa viscosité est inférieure à 150 cP. Le produit est chauffé dans un autoclave à la température de 200°C. Une fois la température atteinte, l'autoclave est mis sous vide jusqu'à atteindre un vide résiduel inférieur à  
30 10 mm de mercure (760 mm de mercure = 101 300 Pa). Le brai chaud est alors admis dans l'autoclave par aspiration. La cathode étant immergée dans le brai, la vanne d'admission du brai est fermée et de l'azote gazeux est

injecté dans l'autoclave à la pression de 10 bars (1 bar =  $10^5$  Pa). Après une heure de mise sous pression, l'autoclave est ouvert et le produit est refroidi.

La comparaison des poids de la cathode avant et après traitement permet de calculer un gain de poids de 19 %. Un calcul théorique basé sur la porosité du produit et la densité du brai d'imprégnation permet de conclure qu'avec une telle reprise l'ensemble de la porosité de la cathode est remplie d'imprégnant. Le produit est ensuite cuit en atmosphère réductrice à une température voisine de 1 000°C. L'opération de cuisson entraîne à nouveau l'ouverture de la porosité, en laissant une partie de l'imprégnant dans la porosité. Les caractéristiques de la cathode imprégnée sont comparées à celle de la cathode non-imprégnée :

cathode graphite	non- imprégnée	imprégnée	variation (%)
densité apparente	1,593	1,744	+ 9,5
résistance à la flexion (MPa)	10,6	17,3	+ 63,5

Après cuisson le gain de poids est de 9,5 % et le gain de résistance à la flexion est très important, ce qui prouve le bouchage des microfissures par le brai imprégnant et ainsi un bon mouillage du brai imprégnant sur le brai graphité.

Comme il ressort de ce qui précède, l'invention apporte une grande amélioration à la technique existante, en fournissant une cathode graphite de structure traditionnelle, dont les qualités de conductivité électrique et thermique sont totalement maintenues, et dont l'usure est fortement limitée par rapport à une cathode traditionnelle.

Comme il va de soi, l'invention ne se limite pas à la seule forme d'exécution de cette cathode, ni au seul mode de mise en oeuvre du procédé, décrits ci-dessus à titre d'exemples, elle en embrasse au contraire toutes les variantes. C'est ainsi notamment qu'il serait possible de faire subir à un bloc graphite plusieurs traitements successifs, éventuellement à partir de plusieurs produits carbonés différents ou de ne réaliser un traitement que sur une surface du bloc, par exemple correspondant aux extrémités de la cathode, sans que l'on sorte pour autant du cadre de l'invention. La création du vide, la mise sous pression ou l'immersion totale ne sont pas nécessaires si l'on

**8**

veut réaliser un traitement par trempage ou un traitement localisé d'une zone prédéfinie de la cathode.



**REVENDICATIONS**

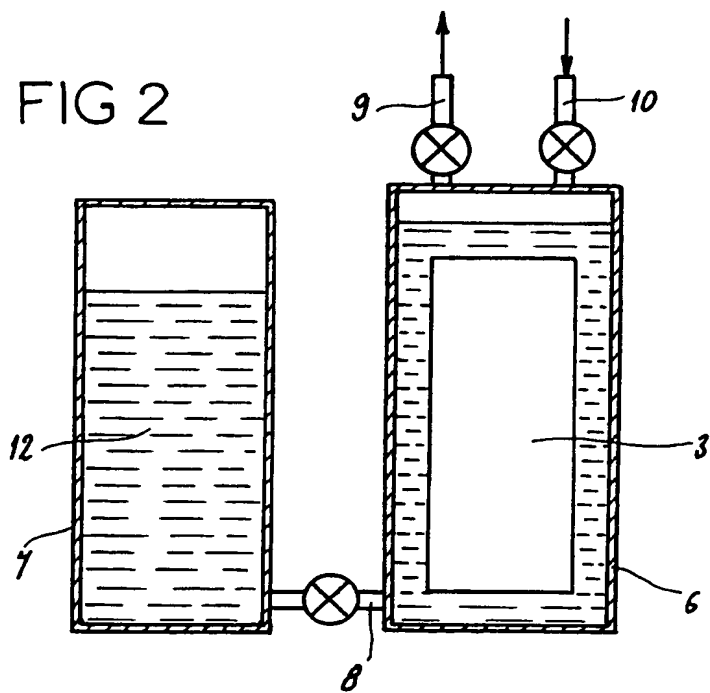
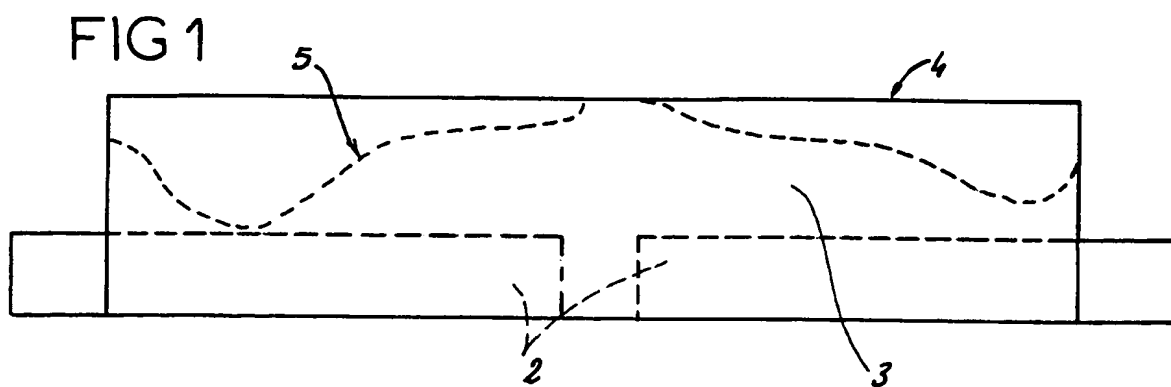
1. Cathode graphite imprégnée pour électrolyse de l'aluminium, caractérisée en ce qu'elle contient, dans la porosité de sa structure, un produit carboné (12) cuit à moins de 1 600°C améliorant la résistance à l'érosion par protection du liant graphité.

2. Cathode graphite selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit carboné (12) est introduit par imprégnation dans une cathode graphite obtenue de façon connue.

3. Cathode graphite selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le produit carboné (12) protégeant le liant graphité est choisi parmi les brais de houille et de pétrole.

4. Procédé de réalisation d'une cathode graphite selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste tout d'abord, de façon connue en soi, à réaliser une cathode (3) à partir de coke, avec ou sans graphite, et de brai subissant un traitement thermique à plus de 2 400°C, à placer cette cathode dans un autoclave (6) après un éventuel préchauffage à une température correspondant à la température à laquelle le produit d'imprégnation (12) possède la viscosité souhaitée, à faire le vide dans l'autoclave (6), à faire pénétrer dans l'autoclave le produit d'imprégnation (12) sous forme liquide, jusqu'à immersion totale de la cathode (3), et à casser le vide dans l'autoclave par injection d'un gaz sous pression pour permettre, suivant la durée du traitement, le remplissage partiel ou total de la porosité de la cathode par le produit d'imprégnation, à ramener l'autoclave (6) à la pression atmosphérique, à sortir la cathode (3) de l'autoclave, et enfin, après refroidissement éventuel, à réaliser un traitement thermique à une température inférieure à 1 600°C, mais suffisante pour réaliser la cokéfaction du produit d'imprégnation, assurant la formation d'une couche de carbone non graphité, qui protège le liant graphité de l'érosion.

1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00233

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25C3/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 73, no. 22, 30 November 1970 (1970-11-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 111417, KOZAR, LASZLO ET AL: "Improvement of the properties of carbon blocks by impregnation, especially for use as aluminum cell cathodes" XP002117128 cited in the application abstract & BANYASZ. KOHASZ. LAPOK, KOHASZ. (1970), 103(6), 279-82, 1970, --- -/--	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2000

Date of mailing of the international search report

09/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00233

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI  Week 9102  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 1991-010998  XP002117129  &amp; JP 02 283677 A (IBIDEN CO LTD)  cited in the application  abstract</p> <p style="text-align: center;">----</p>	1-3
X	<p>EP 0 562 591 A (UCAR CARBON TECHNOLOGY  CORP.) 29 September 1993 (1993-09-29)  cited in the application  column 5; example 5  column 6 -column 7; claims 6-10</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1,2
X	<p>DATABASE WPI  Week 7940  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 729962B  XP002117130  &amp; JP 54 027313 B (NIPPON CARBON CO LTD),  8 September 1979 (1979-09-08)  cited in the application  abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2283677 A	21-11-1990	NONE	
EP 562591 A	29-09-1993	DE 69306625 D US 5501729 A	30-01-1997 26-03-1996
JP 54027313 B	08-09-1979	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den le internationale No

PCT/FR 00/00233

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C25C3/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C25C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 73, no. 22, 30 novembre 1970 (1970-11-30) Columbus, Ohio, US; abstract no. 111417, KOZAR, LASZLO ET AL: "Improvement of the properties of carbon blocks by impregnation, especially for use as aluminum cell cathodes" XP002117128 cité dans la demande abrégé & BANYASZ. KOHASZ. LAPOK, KOHASZ. (1970), 103(6), 279-82, 1970, --- -/--	1,2

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/05/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Groseiller, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. de Internationale No

PCT/FR 00/00233

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>           DATABASE WPI            Week 9102            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 1991-010998            XP002117129            &amp; JP 02 283677 A (IBIDEN CO LTD)            cité dans la demande            abrégé            ----         </p>	1-3
X	<p>           EP 0 562 591 A (UCAR CARBON TECHNOLOGY            CORP.) 29 septembre 1993 (1993-09-29)            cité dans la demande            colonne 5; exemple 5            colonne 6 -colonne 7; revendications 6-10            ----         </p>	1,2
X	<p>           DATABASE WPI            Week 7940            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 729962B            XP002117130            &amp; JP 54 027313 B (NIPPON CARBON CO LTD),            8 septembre 1979 (1979-09-08)            cité dans la demande            abrégé            -----         </p>	1,2

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. de Internationale No

PCT/FR 00/00233

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2283677	A	21-11-1990	AUCUN	
EP 562591	A	29-09-1993	DE 69306625 D US 5501729 A	30-01-1997 26-03-1996
JP 54027313	B	08-09-1979	AUCUN	